

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TRO BAY ĐẾN NHIỆT THỦY HÓA VÀ CƯỜNG ĐỘ NÉN CỦA VỮA

STUDYING THE EFFECTS OF FLY-ASH ON HEAT OF HYDRATION AND COMPRESSIVE STRENGTH OF MORTAR

Đoàn Viết Long, Nguyễn Văn Hương, Võ Thị Thu Hiền

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; dvlong@dut.udn.vn

Tóm tắt - Tro bay được tạo ra do quá trình đốt cháy than của các nhà máy nhiệt điện, là phế phẩm công nghiệp gây ô nhiễm môi trường. Việc sử dụng tro bay để thay thế cho một phần xi măng sẽ góp phần tiêu tán phế phẩm này đồng thời cải thiện tính chất của bê tông và mang lại hiệu quả kinh tế. Nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của tro bay đến đến lượng nhiệt sinh ra trong quá trình thủy hóa xi măng và cường độ, nghiên cứu đã thay thế một phần xi măng (10%, 20% và 30%) bằng tro bay. Các thí nghiệm đo nhiệt thủy hóa và xác định cường độ nén của mẫu vữa được thực hiện ở các thời điểm 3, 7 và 28 ngày. Kết quả đạt được chỉ ra rằng: với tỷ lệ thay thế 10% lượng nhiệt sinh ra do thủy hóa giảm nhẹ và cường độ ở thời điểm 28 ngày phát triển cao hơn so với mẫu chỉ chứa xi măng; với lượng thay thế 30% lượng nhiệt sinh ra giảm đáng kể, tuy nhiên cường độ cũng giảm nhiều so với mẫu đối chứng.

Từ khóa - Tro bay; xi măng; phụ gia khoáng; nhiệt thủy hóa; cường độ nén; CMH-062.

Abstract - Fly ash, generated during the combustion of coal in electric power generation plants, is an industrial by-product which is recognized as an environmental pollutant. The use of fly ash to replace a partial cement will contribute to dissipating this waste, simultaneously improving the properties of concrete and economic efficiency. In order to study the effects of fly ash on the strength and heat of cement hydration, the author replaced a partial cement of 10%, 20% and 30% with fly ash. The experiments measuring the heat of hydration and determining the compressive strength of the mortar samples were carried out at the time of 3, 7 and 28 days. The results show that with the replacement rate of 10%, the heat of hydration decreases slightly and the compressive strength on 28 days is higher than that of the plain cement samples; with the replacement rate of 30%, the generated heat and the compressive strength decrease dramatically compared with that of the reference samples.

Key words - fly ash; cement; mineral admixture; heat of hydration; compressive strength; CMH-062.

1. Đặt vấn đề

Bản chất thủy hóa của xi măng thực chất là một chuỗi các phản ứng hóa học tỏa nhiệt. Xi măng có chứa các thành phần chính là C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF và $CaSO_4.2H_2O$ khi tiếp xúc với nước trong quá trình chế tạo bê tông gây nên các phản ứng hóa học sinh ra nhiệt lượng. Nhiệt thủy hóa của xi măng phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: thành phần hóa học, độ mịn, tỷ lệ nước/xi măng, nhiệt độ môi trường thủy hóa, phụ gia hóa học, phụ gia khoáng, ... [1]. Nhiệt sinh ra do hydrat xi măng là một trong những nguyên nhân chính gây ra hiện tượng nứt do nhiệt hay tấn công nội sun phát trong bê tông, đặc biệt là kết cấu bê tông khối lớn [2, 3]. Trong lĩnh vực công nghệ vật liệu, việc nghiên cứu ra loại xi măng sinh ra nhiệt thủy hóa thấp, tạo ra bê tông cường độ cao luôn được chú trọng đầu tư. Một giải pháp nhằm giảm lượng nhiệt thủy hóa của xi măng là thay thế một phần xi măng bằng cốt liệu mịn khác ít tỏa nhiệt trong thành phần của bê tông đã được nghiên cứu áp dụng. Tro bay và puzolan là hai vật liệu ít tỏa nhiệt và thường được sử dụng như phụ gia khoáng hoạt tính thay thế một phần xi măng trong cấp phối bê tông. Các nghiên cứu [4-9] đã chỉ ra rằng việc dùng các vật liệu thay thế này có thể mang lại các hiệu ích:

- Giảm ô nhiễm môi trường, giảm nhiên liệu (năng lượng) tiêu thụ;

- Có thể cải thiện đáng kể một số tính chất cơ bản của hỗn hợp vữa và bê tông. Cụ thể: cải thiện khả năng thi công, giảm phân tầng, giảm tách nước; có khả năng ức chế tác hại do phản ứng kiềm cốt liệu, tấn công sun-phát và tấn công axit; giảm nhiệt do hydrat xi măng (rất có ý nghĩa đối với bê tông khối lớn hay bê tông thi công trong

điều kiện môi trường nhiệt độ cao);

- Giảm giá thành bê tông.

Tro bay được tạo ra do quá trình đốt cháy than để sản xuất năng lượng của các nhà máy nhiệt điện. Nó được xem là phế phẩm công nghiệp gây ô nhiễm môi trường. Do đó, việc nghiên cứu sử dụng loại phế thải công nghiệp này để thay thế một phần xi măng sẽ mang lại nhiều lợi ích (môi trường, kỹ thuật và kinh tế). Tuy nhiên, chính sự thay thế xi măng bởi tro bay với lượng không phù hợp là nguyên nhân gây nên hiện tượng suy giảm cường độ và tốc độ phát triển cường độ của bê tông. Vấn đề đặt ra là cần phải xác định được cấp phối phù hợp để vừa thỏa mãn yêu cầu về an toàn nhiệt, vừa đáp ứng được yêu cầu về cường độ.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tro bay đến sự tỏa nhiệt do quá trình thủy hóa và cường độ, chúng tôi đã sử dụng tro bay để thay thế một phần xi măng ở các mức 10%, 20% và 30%. Các thí nghiệm xác định nhiệt lượng, cường độ nén tiến hành trong thời đoạn 28 ngày (ở các thời điểm 3, 7, 28 ngày) đã được thực hiện.

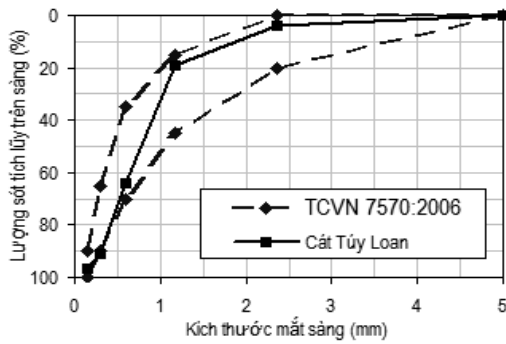
2. Nghiên cứu thực nghiệm

2.1. Vật liệu thí nghiệm

- Xi măng (PC): Sử dụng xi măng Vicem Hải Vân PC40, sản xuất tại thành phố Đà Nẵng, tính chất hóa - lý của nó phù hợp với TCVN 2682:2009.

- Nước (N): Nước dùng để trộn vữa và hồ xi măng là nước thủy cục, loại nước này phù hợp với TCVN 4506: 2012.

- Cát (C): Sử dụng cát sông Tuy Loan tại Hòa Phong – Đà Nẵng. Các chỉ tiêu cốt liệu xác định theo TCVN 7572:2006, đường thành phần hạt của nó tương ứng như ở Hình 1. Loại cát này phù hợp với TCVN 7570:2006.



Hình 1. Đường thành phần hạt của cát

- Phụ gia tro bay (FA): Sử dụng tro bay Formosa được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Đầu tư và Tiếp vận Mê Kông.

Bảng 1. Thành phần hóa của tro bay Mê Kông

STT	Tên chỉ tiêu	Hàm lượng (% theo khối lượng)
1	SiO ₂	52.6
2	Al ₂ O ₃	26.5
3	Fe ₂ O ₃	3.78
4	CaO	0.28
5	Na ₂ O	0.21
6	K ₂ O	2.84

2.2. Thiết bị và dụng cụ thí nghiệm

Bao gồm các thiết bị đo nhiệt thủy hóa của xi măng và thiết bị xác định cường độ nén mẫu vữa.

- Thiết bị đo nhiệt thủy hóa

Các thiết bị và dụng cụ chính phục vụ cho thí nghiệm gồm:

+ Máy đo nhiệt thủy hóa CMH-062, xuất xứ: UK, gồm các bộ chính (Hình 2): hộp cách nhiệt (đảm bảo cách nhiệt bên trong bình téc một và môi trường bên ngoài), bình téc một, máy khuấy, nhiệt kế Beckmann có độ chính xác đến 0.01°C và các dụng cụ khác phù hợp với TCVN 6070:2005.



Hình 2. Máy đo nhiệt thủy hóa xi măng CMH-062

+ Hóa chất thí nghiệm: kẽm oxit (ZnO), axit nitric (HNO₃) nồng độ 2N, dung dịch axit flohydric (HF) nồng độ 38%÷40%, parafin, axêton và nước tinh khiết.

- Thiết bị xác định cường độ nén mẫu vữa

+ Máy trộn vữa dung tích 5 lít;
+ Khuôn đúc vữa 4x4x16 cm³;
+ Máy thử nén uốn vữa loại Matest E160-01D, thí nghiệm phù hợp với TCVN 3121:2003.

2.3. Nội dung thí nghiệm

- Thí nghiệm xác định nhiệt thủy hóa

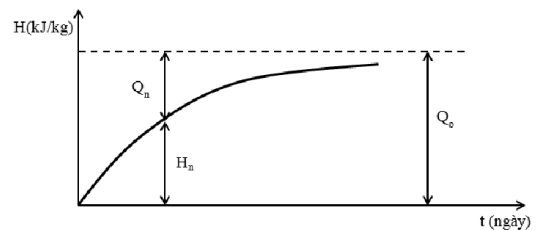
Thực hiện thí nghiệm đo nhiệt thủy hóa đối với hồ xi măng (PC) và hồ của các hỗn hợp chất kết dính (90PC-10FA: 90% xi măng và 10% tro bay, 80PC-20FA: 80% xi măng và 20% tro bay và 70PC-30FA: 70% xi măng và 30% tro bay), với tỷ lệ nước /chất kết dính không đổi 0.4. Nhiệt thủy hóa được đo ở các thời điểm 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày.

Nhiệt hòa tan của chất kết dính được xác định thông qua thí nghiệm phù hợp với TCVN 6070:2005 [10] và tiêu chuẩn ASTM C168 [11]. Nguyên tắc của phương pháp là đo nhiệt hòa tan của xi măng khô (Q₀) được xác định theo công thức (1) và của xi măng thủy hóa sau n ngày (Q_n) được xác định theo công thức (2), hiệu số Q₀ – Q_n (3) là nhiệt thủy hóa của xi măng sau thời gian thủy hóa n ngày (Hình 3) [10, 11].

$$Q_0 = \frac{C_k \times \Delta T_{dc}}{M_0} + 0,8\Delta T_{dc} \quad (1)$$

$$Q_n = \frac{C_k \times \Delta T_{dc}}{M_n} + 1,7\Delta T_{dc} \quad (2)$$

Với: C_k- nhiệt dung riêng của nhiệt lượng kế (kJ/kg°C); ΔT_{dc}- mức tăng nhiệt của giai đoạn hòa tan (°C); M₀, M_n - là khối lượng mẫu chất kết dính sau nung (kg).



Hình 3. Nguyên tắc xác định nhiệt thủy hóa

Các bước tiến hành [10]:

- Bước 1: Chuẩn bị mẫu hồ xi măng (PC) và hồ chất kết dính (90PC-10FA, 80PC-20FA và 70PC-30FA);

- Bước 2: Kiểm tra khả năng cách nhiệt của bình téc một và xác định nhiệt dung riêng C_k (hằng số máy) của nhiệt lượng kế;

- Bước 3: Xác định nhiệt hòa tan của chất kết dính ứng với từng trường hợp thí nghiệm.

Các thông số thí nghiệm được thống kê xử lý và kiểm tra, đảm bảo các yêu cầu về sai số cho phép được nêu trong TCVN 6070:2005.

- Thí nghiệm đo cường độ vữa

Thí nghiệm xác định cường độ nén mẫu vữa tuân theo TCVN 3121:2003 [12]. Nghiên cứu này đã thực hiện trên bốn cấp phối với thành phần như ở Bảng 2. Kết quả nén được thực hiện ở các thời điểm 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày.

Bảng 2. Các thành phần cấp phối vữa

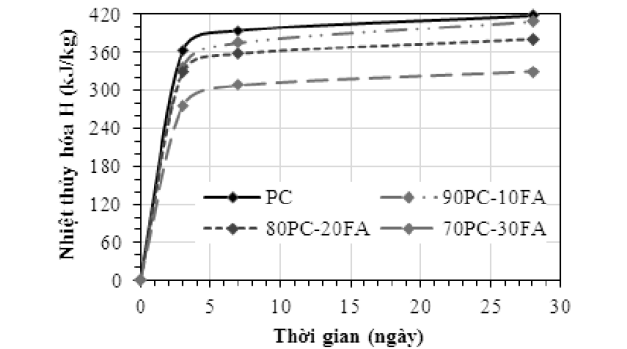
Thành phần	Ký hiệu cấp phối			
	PC	90PC-10FA	80PC-20FA	70PC-30FA
XM (g)	500	450	400	350
FA (kg)	0	50	100	150
Cát (g)	1375	1375	1375	1375
N (g)	250	250	250	250

3. Kết quả và bàn luận

Kết quả xác định nhiệt thủy hóa ở các thời điểm 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày cho các mẫu hồ xi măng (PC) và hồ của chất kết dính (90PC-10FA, 80PC-20FA và 70PC-30FA) được thống kê như ở Bảng 2. Để thấy rõ được xu hướng của quá trình sinh nhiệt do thủy hóa chất kết dính theo thời gian cũng như so sánh nhiệt sinh ra của các cấp phối ở các thời điểm, kết quả được chúng tôi thể hiện tương ứng trên các Hình 4 và Hình 5.

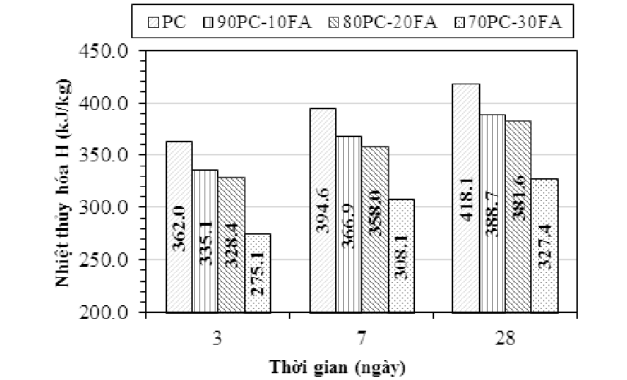
Bảng 3. Nhiệt thủy hóa của chất kết dính tại các thời điểm 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày

STT	Chất kết dính	Tổng lượng nhiệt thủy hóa (kJ/kg)		
		3 ngày	7 ngày	28 ngày
1	PC	362.0	394.6	418.1
2	90PC-10FA	335.1	375.3	409.1
3	80PC-20FA	328.4	357.5	381.1
4	70PC-30FA	275.1	308.0	330.1



Hình 4. Quá trình sinh nhiệt thủy hóa theo thời gian

Mỗi giá trị cường độ nén là trị số trung bình của sáu mẫu nén (ba mẫu 4x4x16 cm³) của bốn cấp phối vữa, được thực hiện ở các thời đoạn, ở các thời điểm 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày, được thể hiện như ở Hình 6. Ngoài ra, để thấy được mối liên hệ giữa tỷ lệ thay thế tro bay cho xi măng ảnh hưởng đến sự phát triển cường độ nén, kết quả còn được thể hiện như ở Bảng 5.

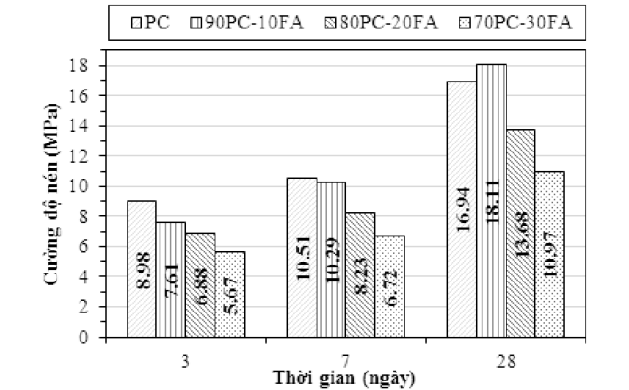


Hình 5. So sánh nhiệt thủy hóa ở các thời điểm

Bảng 4. So sánh trị số giảm tuyệt đối và tương đối nhiệt thủy hóa của mẫu chất kết dính PC+FA so với mẫu PC

STT	Trị số giảm tuyệt đối và tương đối ở các thời điểm	Loại mẫu			
		90PC-10FA	80PC-20FA	70PC-30FA	
1	3 ngày	kJ/kg	-26.9	-33.6	-86.9
		Tỷ lệ (%)	-7.4	-9.3	-24.0

2	7 ngày	kJ/kg	-19.3	-37.1	-86.6
		Tỷ lệ (%)	-4.9	-9.4	-21.9
3	28 ngày	kJ/kg	-9.0	-37.0	-88.0
		Tỷ lệ (%)	-2.2	-8.8	-21.0



Hình 6. So sánh phát triển cường độ nén của các mẫu

Bảng 5. So sánh trị số thay đổi tuyệt đối và tương đối cường độ nén của mẫu vữa chất kết dính PC+FA so với mẫu PC

STT	Trị số thay đổi tuyệt đối và tương đối ở các thời điểm		Loại mẫu		
			90PC- 10FA	80PC- 20FA	70PC- 30FA
1	3 ngày	Mpa	-1.4	-2.1	-3.3
		Tỷ lệ (%)	-15.2	-23.4	-36.9
2	7 ngày	Mpa	-0.2	-2.3	-3.8
		Tỷ lệ (%)	-2.1	-21.7	-36.1
3	28 ngày	Mpa	+1.2	-3.3	-6.0
		Tỷ lệ (%)	+6.9	-19.2	-35.2

Các kết quả thí nghiệm như đã trình bày trên đây chỉ ra rằng: Trong thời đoạn ba ngày, nhiệt thủy hóa của mẫu chứa 100% phát triển nhanh hơn so với các mẫu thay thế một phần xi măng bởi tro bay, hơn nữa tốc độ tỏa nhiệt trong thời thời đoạn này giảm dần khi tăng mức độ thay thế từ 10% đến 30%. Thật vậy, nhiệt thủy hóa ở thời điểm 3 ngày của các mẫu 90PC-10FA, 80PC-20FA và 70PC-30FA so với mẫu đối chứng PC giảm đi các lượng tương ứng là 7,4%, 9,3% và 24% (Bảng 4). Tuy nhiên, sau thời đoạn này (kết quả đo ở 7 ngày và 28 ngày) mẫu 90PC-10FA nhiệt thủy hóa sinh ra với tốc độ nhanh hơn, thậm chí ở thời điểm 28 ngày giá trị nhiệt thủy hóa của mẫu thay thế 10% tro bay gần như tương đương (chỉ nhỏ hơn 2,2%) so với mẫu chỉ chứa xi măng. Điều này có nghĩa là khi tỷ lệ thay thế 10% xi măng bởi tro bay thì nhiệt thủy hóa sinh ra giảm không đáng kể. Còn đối với các mẫu 80PC-20FA và 70PC-30FA nhiệt thủy hóa sinh ra ở thời điểm 28 ngày tương ứng là 8,8% và 21% so với mẫu PC. Kết quả trên có thể được lý giải như sau: Nhiệt thủy hóa của hỗn hợp chất kết dính là cộng tác dụng của các phương trình hóa học tỏa nhiệt của các thành phần của xi măng (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, CaSO₄.2H₂O,...) với nước và phản ứng pu-zơ-lan-nic của SiO₂ hoạt tính (chiếm tỷ lệ lớn trong tro bay) với sản phẩm hydrát của xi măng Ca(OH)₂, giải thích này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [1, 3, 4, 5]. Đối với trường hợp thay thế xi măng bởi tro bay với lượng lớn (trong nghiên cứu này là 30%) thì lượng nhiệt sinh ra do phản ứng pu-zơ-lan-nic không bù đắp được lượng nhiệt giảm đi ra do lượng xi măng bị thay

thể, thậm chí lượng tro bay thừa đóng vai trò như chất tro làm giảm nhiệt thủy hóa, điều này có khả năng dẫn đến sự giảm cường độ của cấp phối vữa hay bê tông.

Kết quả thí nghiệm về cường độ nén cho thấy: Đối với các mẫu có hàm lượng thay thế xi măng bởi tro bay từ 20% trở lên thì cường độ nén càng giảm khi tỷ lệ thay thế càng tăng. Kết quả này phù hợp với nhận định của chúng tôi ở phần trên. Đối với mẫu 90PC-10FA: Ở thời điểm 3 ngày cường độ nén nhỏ hơn 15,2%, ở thời điểm 7 ngày cường độ nén chỉ nhỏ hơn 2,1%, trong khi đó ở 28 ngày cường độ nén vượt 6,9% so với mẫu chứa 100% xi măng. Điều này có nghĩa là tỷ lệ thay thế 10% tro bay cho xi măng có dẫn đến sự tăng cường độ nén của mẫu vữa ở thời đoạn sau 7 ngày. Kết quả này có thể giải thích như sau: Với tỷ lệ thay thế hợp lý (trong trường hợp nghiên cứu này là 10%) thì hiệu quả của phản ứng pu-xơ-lan-nic (giữa SiO_2 hoạt tính và portlandite sinh ra trong quá trình thủy hóa C_2S và C_3S) tạo ra các gen C-S-H thứ cấp (giống như C-S-H tạo ra do thủy hóa C_2S và C_3S) làm tăng mật độ C-S-H (làm mịn hóa cấu trúc lỗ rỗng) góp phần làm tăng cường độ mẫu vữa hoặc bê tông. Ngoài ra, tro bay chứa một lượng lớn các hạt siêu mịn hình cầu đóng vai trò như cốt liệu nhỏ sẽ góp phần cải thiện độ rỗng của vữa hoặc bê tông theo hiệu ứng lấp đầy sẽ góp phần cải thiện cường độ của bê tông.

4. Kết luận

Bằng thí nghiệm xác định nhiệt thủy hóa của hồ xi măng và cường độ nén của mẫu vữa với tỷ lệ thay thế 0%, 10%, 20% và 30% xi măng bởi tro bay ở các thời điểm 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày, bài báo đưa ra một số kết luận như sau:

- Vật liệu tro bay Formosa phù hợp để thay thế xi măng trong thành phần chất kết dính của cấp phối bê tông, góp phần giảm lượng nhiệt thủy hóa, qua đó giảm được nguy cơ gây nứt nẻ do nhiệt của kết cấu bê tông.

- Vật liệu tro bay là sản phẩm phế thải của các nhà máy nhiệt điện, việc tận dụng nguồn nguyên liệu phục vụ trong ngành xây dựng giúp tiết kiệm chi phí sản xuất và bảo vệ môi trường.

- Với tỷ lệ thay thế 10% xi măng bởi tro bay, tạo ra chất dính kết có cường độ tương đương ở thời đoạn sau

7 ngày, thậm chí tăng hơn ở thời đoạn sau, tuy nhiên nhiệt thủy hóa giảm đi không đáng kể so với chất dính kết 100% xi măng; với tỷ lệ thay thế từ 20% xi măng bởi tro bay thì nhiệt thủy hóa giảm đáng kể, tuy nhiên kéo theo nó là sự giảm đáng kể về cường độ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hewlett P.C., 2004. Lea's chemistry of cement and concrete. Elsevier Science & Technology Books, Fourth Edition, 1056p.
- [2] Soroka I., 2004. Concrete in hot environments. Taylor & Francis e-Library, 250p.
- [3] Huong N.V, Leklou N., Aubert J.E., Mounanga P., 2013. The effect of natural pozzolan on delayed ettringite formation of the heat-cured mortars. Construction and Building Materials, vol. 48, p. 479-484.
- [4] Nguyễn Văn Hường, Nguyễn Thị Lộc, Nguyễn Văn Tươi, Phạm Cường, 2015, "Nghiên cứu dùng phụ gia khoáng puzolan Quảng Ngãi để thay thế cho một phần xi măng trong bê tông", *Tạp chí Khoa học Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, số: 07(92),, trang: 11-15.
- [5] Usón AA., López-Sabirón AM., Ferreira G., Sastresa EL., Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, Vol 23, p.242-260.
- [6] Nguyễn Quang Phú, Nguyễn Đức Nam, Nguyễn Thành Lê, "Ảnh hưởng của phụ gia khoáng tro bay nhiệt điện và puzolan thiên nhiên đến một số tính chất của bê tông đầm lăn (RCC)", *Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường*, 2011, Số 33, p.94-101.
- [7] Đinh Xuân Anh, Nguyễn Như Oanh. Nghiên cứu đề xuất sử dụng phụ gia khoáng hoạt tính cho bê tông đầm lăn đập Tân Mỹ tỉnh Ninh Thuận trên khía cạnh kinh tế và kỹ thuật, *Tạp chí Khoa học kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường*, 2012, Số 36, p.24-31.
- [8] Trần Ngọc Tuyền, Nguyễn Đăng Tư, Nghiên cứu sử dụng puzolan Khe Mạ - Thừa Thiên Huế làm phụ gia hoạt tính cho xi măng Portland. *Tạp chí Hóa học*, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2010, Số 5A(48), p.213-219.
- [9] Meddah MS., Tagnit-Hamou A., Pore structure of concrete with mineral admixtures and its effect on self-desiccation shrinkage, ACI Material Journal, 2009, Vol 106(3), p.241-250.
- [10] Viện Vật liệu xây dựng - Bộ Xây dựng, 2005, *Xi măng – Phương pháp xác định nhiệt thủy hóa TCVN 6070:2005*, Tiêu chuẩn Việt Nam, Bộ Khoa học Công nghệ, 7 trang.
- [11] ASTM International, 2015. Standard Test Method for Heat of Hydration of Hydraulic Cement ASTM C186 –15a. West Conshohocken, 7 pages.
- [12] Viện Khoa học Công nghệ Vật liệu xây dựng – Bộ Xây dựng, 2003, *Vữa xây dựng – Phương pháp thử TCVN 3121-2003*, Tiêu chuẩn Việt Nam, 36 trang.

(BBT nhận bài: 18/12/2015, phản biện xong: 05/01/2016)